

石油暨石化產業科技學術合作 八十八年度期中報告

薄膜分離用含磷酯矽酮複合材料之開發

**Phosphate Esters Containing Silicone Composites for
Membrane Application**

計劃編號：88-CPC-E-032-011

執行期限：民國 87 年 08 月 01 日至民國 88 年 07 月 31 日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：張 正 良

執行單位：淡江大學化學工程學系

中華民國八十八年五月三十一日

目

錄

一、	計劃目標	1
二、	研究方法及驟	2
三、	目前進度達成情形	21
四、	實驗結果	26
五、	結論與建議	34

一、 計劃目標

以矽酮聚合物為基材製成之薄膜在油水分離及氣體分離的應用上有良好的效果。分離選擇性及滲透量可經由改質矽酮樹脂得到重大的改善。改質的方法包括填充物添加、合成共聚物及製程複合薄膜等。

本研究室於 87 會計年度已完成第一階段之具乙烯官能基含磷酯矽酮聚合物的合成。由 POCl_3 、HEMA 與矽醇反應可合成出具乙烯基之含磷酯矽氧聚合物；若使用不同分子量之矽醇，可得到懸掛不同比例官能基之含磷酯矽氧產物。進而將得到的產物以加成反應、縮合反應、或紫外光照射等方式交聯，可得一系列矽酮薄膜。

由於矽酮聚合物製成之薄膜機械強度通常不佳，無法直接運用於滲透蒸發實驗，所以通常以共聚合或複合之方式強化，本計劃取複合的方式來加強所合成出之矽酮薄膜強度，即將矽酮聚合物塗佈在機械強度較好的基材上，如 PVDF 或金屬氧化物等。此複合薄膜提供給執行“PVDF 薄膜之製備、改質及滲透蒸發程序”子計劃之研究群使用，測試其分離有機溶劑與水之混合溶液的效果。

二. 研究方法及步驟

2.1 薄膜簡介

薄膜主要用於分離，因為相較於其他程序，利用薄膜分離擁有許多優點，如：不涉及相變化、省能源及低溫操作。以往膜分離所遭遇的兩個實際的問題：低傳送率及低選擇性。前者需以迴流 (recycle) 或多段程序 (multistage processing) 來達成分離效果，以致能源損耗量增加，而增加操作成本。近年來，隨著膜之使用量及重要性日益增加，膜之相關製造、程序等方面的知識及科技亦隨之提昇，如新的膜材，膜製造法，輸送現象，以及分離器之設計等，在在均顯示薄膜科技的發展已足可矯正此長期以來的問題。

分離薄膜之素材包括有機高分子薄膜及無機薄膜。有機高分子薄膜由於其選擇性頗佳，且易於製備，目前仍是薄膜分離市場之寵兒。無機薄膜主要包括陶瓷及金屬；後者屬於緻密型薄膜 (dense membrane)，大部分用在氣體分離上，但因其透過率低，故未被廣泛使用。至於陶瓷薄膜，屬於多孔質型，如氧化鋁、氧化矽、氧化鈦或其他複合物) 等，由於其品質均一，孔隙分佈狹窄之特性，頗引起注意，據估計全球陶瓷薄膜市場大約有 2000 萬美元。其擁有較有機薄膜優越之性能，包括：熱、機械及結構之穩定性，對化學品及微生物之抵抗力強，且易於清洗、再生、使用壽命長。

2.1.1 薄膜之分離性能

所謂薄膜之分離性能是指透過係數 (permeability)、選擇性 (selectivity) 及耐用性。後者關係薄膜之使用壽命，主要決定於薄膜之機械、結構強度，化學藥品與微生物之穩定性及熱性質。而透過係數之大小決定了流通量 (flux)，選擇性之大小則決定了分離效果；透過係數與選擇性常成反相變化，亦即高的透過係數，其選擇性常較差；選擇性良好，分離效果好者，其透過係數常較低，此兩者受膜材與透過物質之影響頗大。

分離膜之透過速率，與透過係數、膜透過面積與透過物之壓力差或溶度差成正比，而與膜厚成反比。透過係數可藉製膜技術或素材之選擇而提昇之，膜透過面積之增大，則與膜之幾何構造及填裝方式有關，例如多孔型集中空纖維型，其單位空間之膜面積為最高。至於膜之厚度，則是陶瓷薄膜製膜技術之一大突破，因為陶瓷本身之缺點為易脆，若無支撐載體 (約數mm) 之提供機械及結構強度，則光是分離層薄膜 (約數 μm)，是無法承受任何壓力，亦無實用價值，此與高分子薄膜完全不同。

2.2 PVDF 複合薄膜

本計劃使用電漿法將 PVDF 表面先活化，再接上具乙烯基之矽烷類，利用矽烷上乙烯基與自行合成出之矽酮薄膜反應，製成一系列複合薄膜。

2.2.1 電漿改質

一般氣體分子屬電中性之絕緣狀態，然而在強大的能量及電場中，可將其激發而產生電子、離子、自由基等，稱之為電漿狀態，電漿的活性及能量比起一般物質的氣態還高。利用電漿法可將膜材之表面活化(生成自由基)，以便高分子接枝於薄膜表面。電漿聚合薄膜的應用十分廣泛，例如製作防蝕表面、親水表面、生醫膜材及用於各種分離程序之薄膜等，一般來說使用電漿改質薄膜具有以下的優點：

1. 可生成一均勻無孔的超薄的膜覆蓋在基材的表面。
2. 對於基材附著良好，不會脫落。
3. 所形成的聚合物具有相當高的安定性。
4. 對基材而言僅對其表面加以改質，不會影響基材本身的性質及結構。

將電漿改質應用於滲透蒸發薄膜是相當新的技術，可以改變薄膜基材之親水性質，以提高滲透蒸發之效率。除此之外利用此方法還可以製成複合式薄膜，PVDF 的良好機械性質可以用來做為基材加強矽酮薄膜的強度，結合聚矽氧烷與 PVDF 的性質，成為一新型態的薄膜。

2.2.2 電漿改質的原理

物質解離成陰陽荷電離子、原子、電子、自由基、分子的形態都

稱為電漿(plasma)。大約在 1torr 以下，低壓輝光放電(glow discharge) 可有效激起與帶有自由基及中性原子。而電場加速的對象主要是荷電離子及電子，但荷電子質量大，加速不易，故電子為其主要加速的對象，而被加速的電子會快速的衝撞其它的原子、分子，而生成更多的電子、離子、自由基，使氣體急速成為高度的電解離狀態。

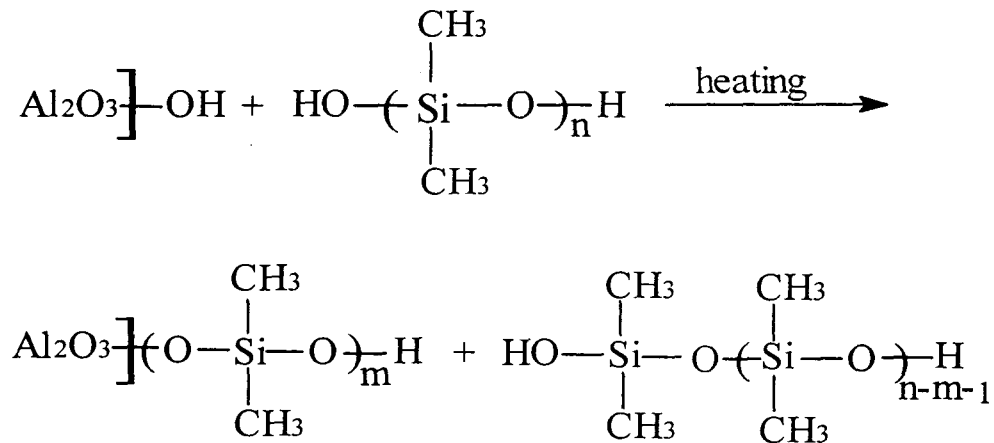
氣體電漿中，電子、中性分子、原子及自由基之生命週期(life time)較長，而陰陽離子則由於靜電力的吸引，使得離子的生命週期較中子、中性分子、原子及自由基的生命週期短，故以電漿活化物質表面時，主要是藉由自由基等中性根活化物質表面。

在電漿狀態，荷電粒子仍須遵守電中性的原則。由於電子濃度高，所以陰離子濃度遠低於陽離子濃度，故一般均不考慮陰離子的反應，主要反應乃是藉由陽離子及自由基來完成。

電漿處理是以非聚合性氣體產生電漿來處理基材表面，此方法廣泛應用於改進高分子基材表面之潤溼性。電漿處理會同時導致分子鏈斷裂、交聯和氧化作用，處理過後的高分子材料極易在基材表面生成含氧或氮之極性官能基，而且電漿聚合(plasma polymerization)中單體本身不一定需具有不飽和鍵或其它反應性官能基，且對基材物質具有良好的附著性，處理過程中不影響基材之整體性質，因此在高分子複合材料的製作上成為甚受矚目的新趨勢。

2.3 與金屬氧化物複合

除了與有機聚合物作複合材料外，還可以與無機薄膜結合，形成複合式薄膜，例如矽酮與金屬氧化物(Al_2O_3)複合式薄膜，利用氧化鋁表面殘存的 $-\text{OH}$ 基，與聚矽氧烷末端之 $-\text{OH}$ 基縮合接上形成一機械性質良好之矽酮氧化鋁複合薄膜，其反應機構如下所示：



利用多孔性氧化鋁薄膜的孔洞特性，將氧化鋁薄膜浸在矽氧烷中孔洞滲入氧化鋁繼而與之產生化學鍵結，形成一結構良好的複合式薄膜如下圖所示：

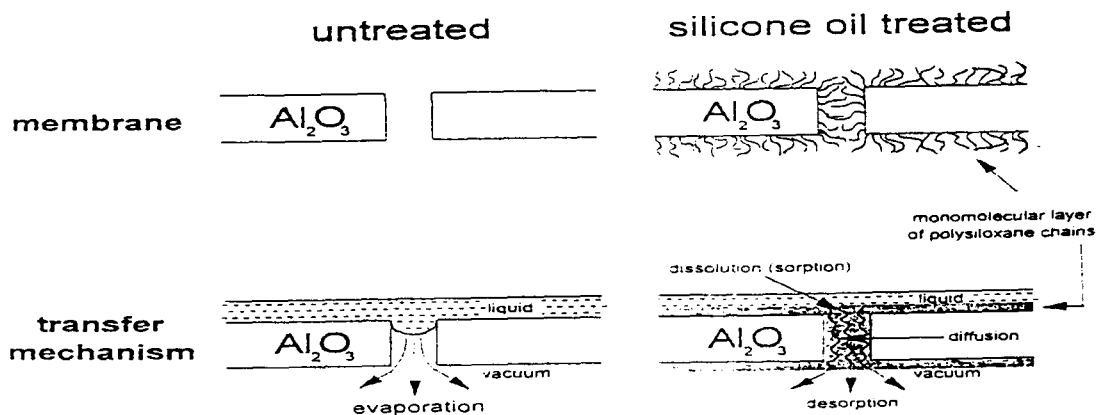


圖 2.1 氧化鋁薄膜與矽酮樹脂聚合機制與分離機構

由於矽酮高分子有了良好的載體後，可有效的提升其機械強度使之不會破裂，而矽酮高分子與基材間之結合化學鍵結的強度會比物理吸附高很多，所以由化學鍵結所做出來的矽酮氧化鋁複合式薄膜有較佳的機械性質，加上矽酮聚合物本身對於油水有良好的分離性，可有效的分離有機物與水，因此可得良好的油水分離複合式薄膜。

2.4 滲透蒸發之原理與應用

2.4.1 滲透蒸發之原理

滲透蒸發(pervaporation)結合了滲透(permeation)和蒸發(vaporization)兩種不同的程序，首是在 1917 年由 Kobers 所提出料混合首先溶解進入膜內，再擴散通過薄膜，最後於保持真空狀態的下游區域蒸發(vaporization)，如圖 2.2 所示；首先，上游液體因其對薄膜之親和性不同，以不同比例溶入薄膜表層，而使薄膜成為膨潤狀態；接著各成分在膨潤層中進行擴散，因分子大小及成分間之交互作用影響，各成分將以不同速率前進；最後，產物分子在薄膜內氣化、脫附離開薄膜。而一般滲透蒸發的裝置如圖 2.3 所示，原料溶液由進料端(上游)進入操作單元，透過具備選擇性之薄膜後以氣體形式由滲透端(下游)離開，再經過冷凝後成為液體或固體之滲透產物(permeate)，而另一部份未進入薄膜之溶液則成為所謂殘餘產物(retentate)，操作時下游處必需保持在低壓狀態，其壓力必需小於進料之飽和蒸氣壓，通常可由抽真空或使用攜帶氣體(carrier gas)等方式來達成。

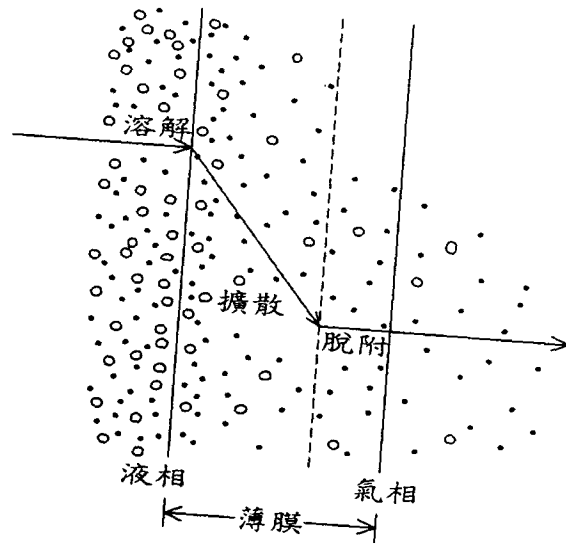


圖 2.2 滲透蒸發輸送機構示意圖。其中 •、○ 為欲分離之分子。

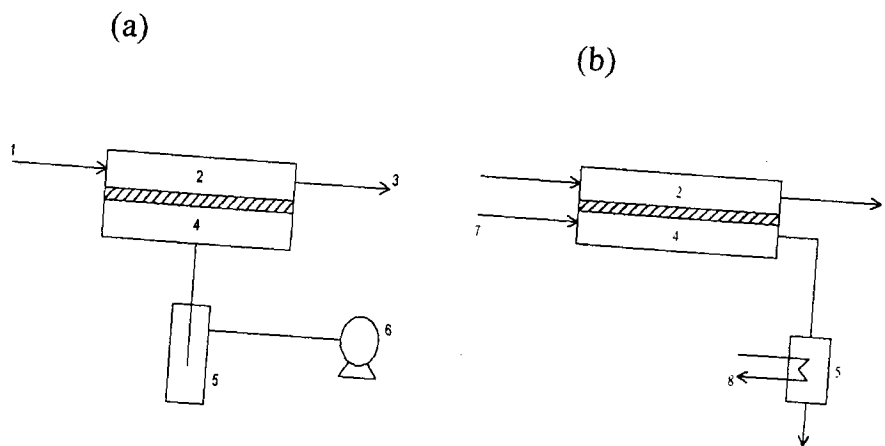


圖 2.3 滲透蒸發裝置示意圖。1：進料、2：滲透端、3：殘餘產物、4：滲透端、5：冷凝器、6：真空幫浦、7：運送氣體。

基於節省能源及設備簡單的優點，利用薄膜來做滲透蒸發，在分離共沸物，熱敏感混合物和沸點相近溶液方面廣泛的被研究應用，尤

其針對醇類水溶液及有機廢水的分離方面，各類有關新薄膜材質的開發及改質方法都不斷在研究中。

2.4.2 矽酮薄膜在滲透蒸發之應用

a. 乙醇水溶液

一般而言 PDMS 對乙醇有很好的選擇率，因此很多文獻均探討到 PDMS 在此方面的分離程序，茲概述如下：

I. 複合材料

所謂的複合型高分子是包含薄而緻密的表層(toplayer)及多孔洞的基層(sublayer)，可利用浸泡塗佈、界面聚合與電漿聚合等方式來製成。Gudernatsch 與 Mulder 以多孔性 PSF(polysulfone)為基材，PDMS 直接塗佈於表面所製出的薄膜，其分離效果可改良。因為這兩種材料的選擇率高，且 PSF 能增加機械強度，PDMS 可增加滲透通量。

Eustache 將 PDMS 塗佈於聚酯(polyester)上，用來探討薄膜的質量傳輸。Ishihara 以 PDMS 為基材，SFAA(Styrene-Fluoroalkyl Acrylate Graft Copolymer)為表層，與其他複合型薄膜比較，有較高的選擇率。但此材質的滲透通量則因塗佈 SFAA 而降低。

II. 填充物(filler)

由於填充物(SiO_2)為疏水性材質，故加入後較容易分離有機物與

水，亦可增加薄膜的機械強度，使成膜厚度可以變薄。 SiO_2 的含量越多，滲透通量亦越大，故而分離效果也就越好。但是 SiO_2 的吸附能力太低，而無法應付過大的處理量。

b. 其他有機水溶液

如下表所示之有機水溶液，皆可用 PDMS 類的薄膜做滲透蒸發。

有機水溶液	分 離 因 子	
	PDMS	LDPE
醋酸	3	—
乙醇	7	0.6
丙酮	50	6
乙醚	1600	450
氯仿	6800	1300
苯	11000	3800

Lee 以 PDMS 薄膜分離二氧己環與水，其薄膜是由 PDMS-co-Siloxane 製成。Nguyen 探討氯仿、二氯甲烷、溴乙烷、丙酮和乙醇溶液其之間的分離效果。

2.5 薄膜結構的影響

用於滲透蒸發之薄膜通常為非對稱性結構 (asymmetric structure)；

其上表面為很薄的緻密皮層，皮層以下則由多孔結構組成。薄膜之選擇性大部分取決於皮層之性質，多孔層則作為支撐物，其孔隙多半互相連通以使阻力降低。非對稱型薄膜可用相逆轉法來製備，此方法主要將高分子溶液與非溶劑接觸，而引發相分離來形成薄膜，其結構乃屬一次成形。工業上則廣泛使用複合薄膜，此類型薄膜是在微孔型薄膜上沈積一或多層具選擇性之緻密層；其方法主要有浸漬—塗佈(dip-coating)、電漿聚合(plasma polymerization)、介面聚合(interfacial polymerization)等。緻密層與多孔層通常為不同材質，其典型之結構示於圖 2.4。

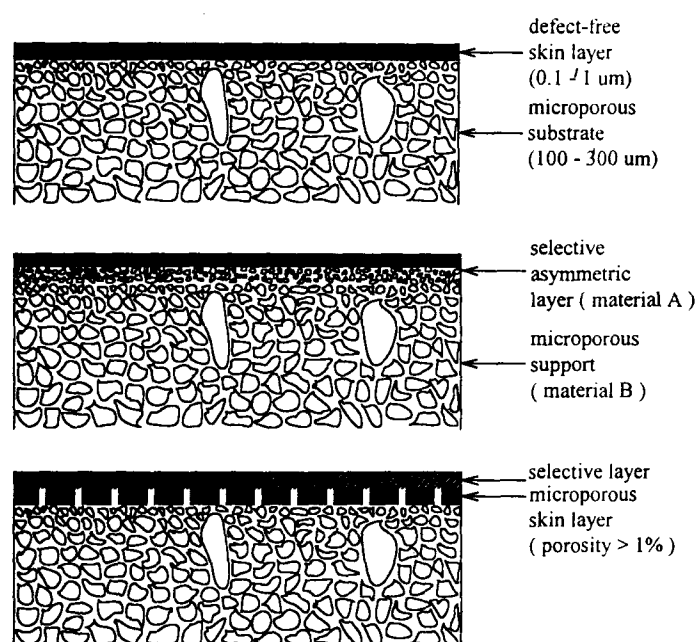


圖 2.4 複合薄膜之結構示意圖。

2.4.3 滲透蒸發的一般性質

1. 壓力的影響：下游壓力會影響滲透通量，即壓力愈小、滲透通量愈

大。

2. 濃度的影響：進料濃度增加，滲透通量會增加，而其分離效果會下降。
3. 極性的影響：薄膜極性增加，滲透通量會增加。
4. 厚度的影響：薄膜厚度增加，滲透通量減少，但分離效果會提高。

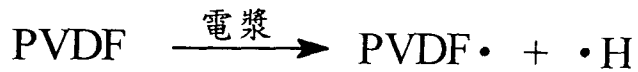
2.6 研究範圍：

本計畫以 86 年計畫中所合成出之帶乙烯基側鏈及末端羥基的矽酮共聚合薄膜，與 PVDF 或氧化鋁複合後應用於滲透蒸發製程，並探討其可行性及特性。

2.6.1 PVDF 薄膜方面

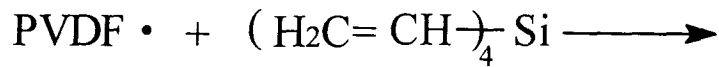
在 PVDF 複合方面，選用一些含乙烯基之矽烷來當接合劑(如：Vinyl-methyl dichlorosilane、Tris-vinyldimethylsiloxymethylsilane、Tetraallyloxy-silane、3-Methacryloxypropyltris-vinyldimethylsiloxysilane、Allyltrichloro-silane、1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Trivinylcyclotrisilazane、Tetravinylsilane、2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-Tetravinylcyclotetrasiloxane)使之先與活化後的 PVDF 反應後，再和矽酮聚合物反應，其反應機構如下：

1. 先用電漿法將 PVDF 表面活化：

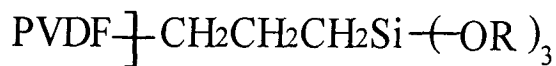
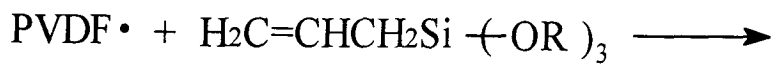


2. 再接上接合劑，分成加成型與縮合型兩種：

- a. 加成型

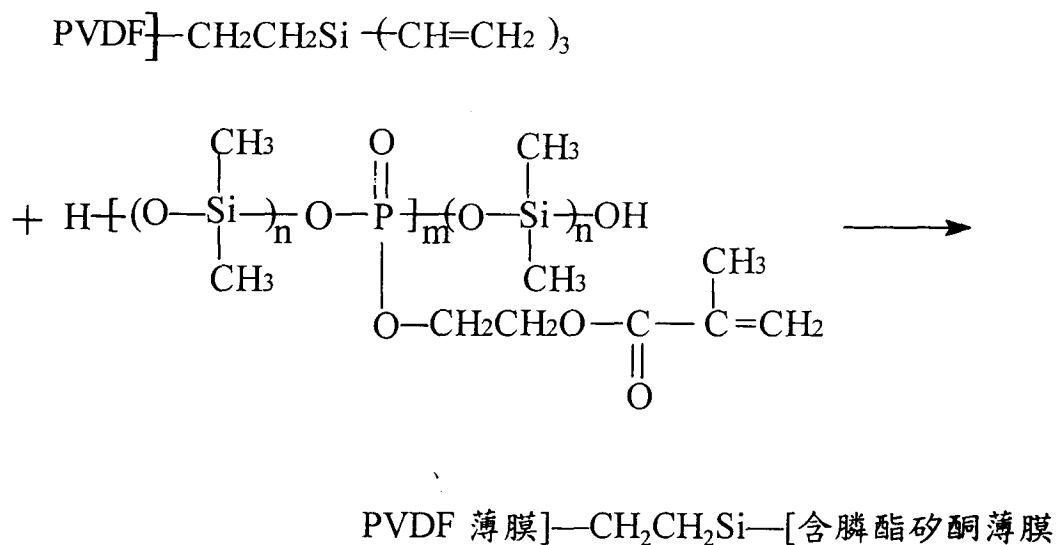


- b. 縮合型

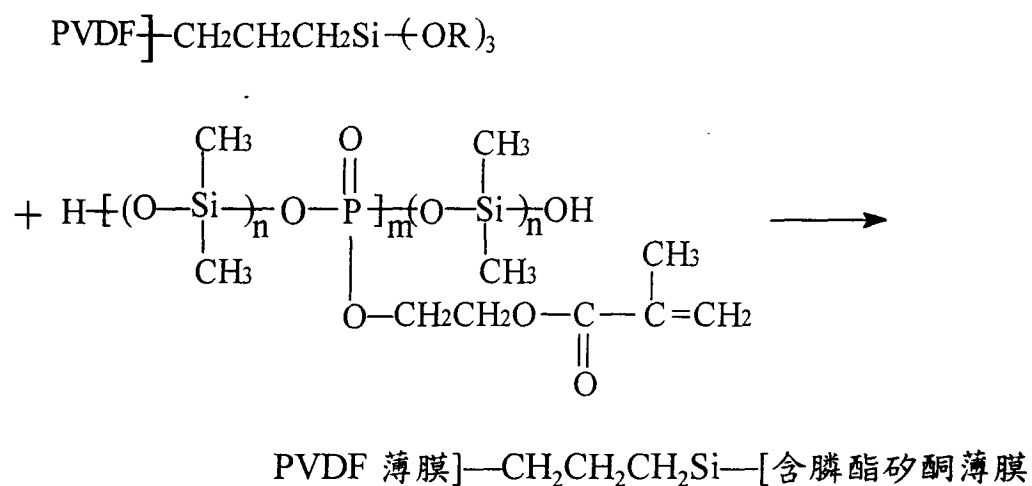


3. 將 a 或 b 與 87 年計畫中所合成之矽酮聚合物反應可得一複合薄膜：

- a. 加成型反應(利用自由基交聯)

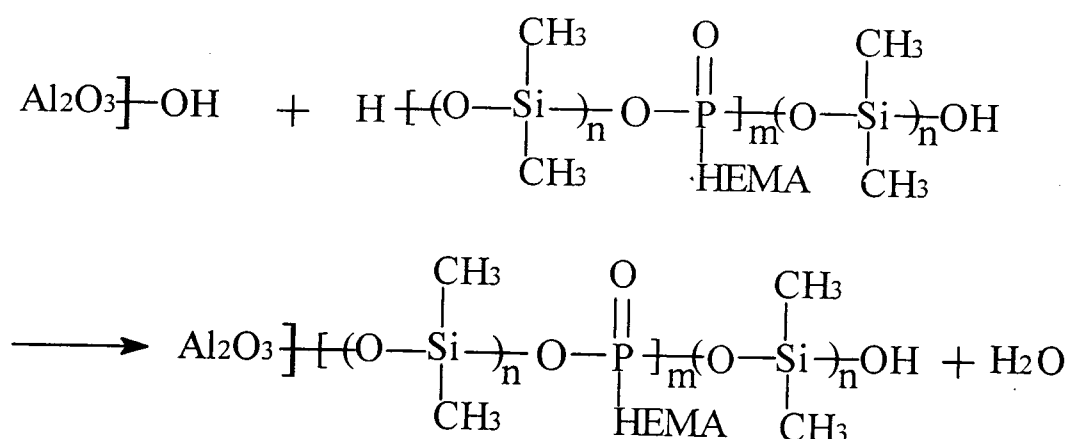


b. 縮合型反應(利用末端-OH 基交聯)



2.6.2 氧化鋁複合薄膜

在氧化鋁複合方面是利用氧化鋁表面之 $-OH$ 基與矽酮聚合物縮合反應產生化學鍵結，形成機械性質良好之複合薄膜，其反應機構如下：



2.7 實驗步驟

2.7.1 實驗藥品

1. 甲基吡啶酮 (1-methyl-2-pyrrolidinone, 簡稱 NMP) : ACROS, 99%, 分子量 99.13, 沸點 80-81°C。
2. 聚偏二氟乙烯 (Poly (vinylidene fluoride), 簡稱 PVDF) : Elf Ato Chem, Kynar HP 型。
3. 異丙醇 (Isopropanol, 簡稱 IPA) : ACROS, 99% 工業級, 分子量 60.1, 沸點 82.4。
4. 四甲基四乙烯基環四矽氧烷 (2, 4, 6, 8-Tetramethyl-2, 4, 6, 8-

Tetravinylcyclotetrasiloxane，簡稱 V_4)：Lancaster，97%，試藥級，分子量 344.67。

5. 硝酸 (Nitric acid)：ACROS，65%，分子量 63.01，沸點 122°C 。
6. 甲苯 (toulene)：TEDIA，99.96%，分子量 92.14，沸點 111°C 。
7. 正己烷 (Hexane)：ACROS，95%，工業級，分子量 86.18，沸點 69°C 。
8. 異丙烷氧化鋁 (Alumina Isopropoxide)：ACROS，98+%，分子量 204.45，熔點 $128-133^{\circ}\text{C}$ 。
9. 過氧化苯甲醯基 (Benzoyl Peroxide)：ACROS，75%，分子量 242.23。

2.7.2 實驗裝置

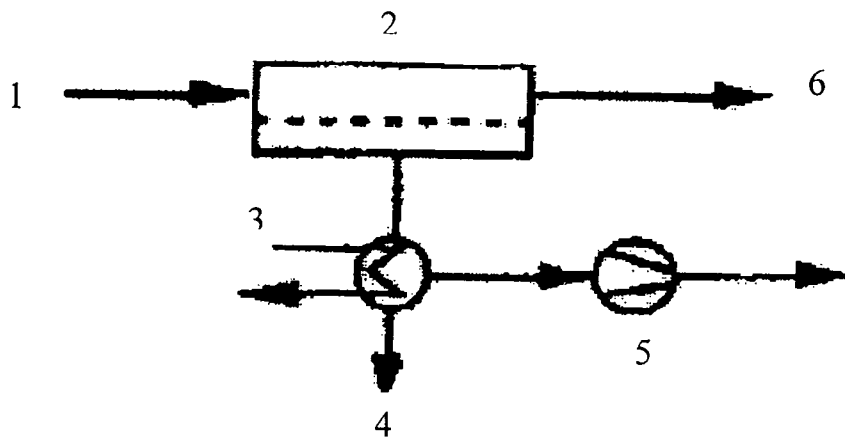


圖 2.5 滲透蒸發裝置圖。1：進料；2：薄膜模組；3：冷凝器；4：出料；5：真空幫浦；6：殘餘產物。

2.7.3 實驗方法

2.7.3.1 PVDF 複合薄膜之製備

I. PVDF 薄膜製備，實驗步驟如下：

(1) 配製 PVDF 與 NMP 之製膜溶液（重量比為 1：4）置於一有蓋之玻璃瓶，在 70°C 下使其均勻混合直到充分溶解。

(2) 取出玻璃瓶在室溫下靜置一段時間以使氣泡消失。此時溶液顏色

為淺褐色。

- (3) 取適量製膜液倒在玻璃片上，以刮膜刀將此溶液均勻塗佈在玻璃片上，再將整片玻璃迅速、平順浸入沉澱槽（PVDF 之 nonsolvent 或 poor solvent）中。
- (4) 由於質傳的原理，塗佈在玻璃片上液會形成一薄膜並自動脫離玻璃表面。
- (5) 將所得到之薄膜放入 IPA 中以萃取出多餘之水分，約 24 小時。
- (6) 取出薄膜以濾紙夾著在 70°C 下烘乾，即得一 PVDF 薄膜。

II. 矽烷與 PVDF 接枝（加成型反應）的實驗步驟如下：

- (1) 將 PVDF 薄膜置於電漿室中。
- (2) 抽真空至 1×10^{-4} torr，再注入 Ar 氣至 0.4 torr 以下。
- (3) 進行電漿活化 PVDF 薄膜表面，約兩分鐘。
- (4) 將表面活化之薄膜浸入 V_4 與甲苯混合溶液（7：3），以迴流方式在 110°C 進行複合反應 24 小時。
- (5) 反應結束後，以甲苯清洗除去薄膜表面之未反應物，乾燥備用。

III. 與含磷酯矽酮樹脂進行複合實驗的步驟如下：

- (1) 取一已接枝之 PVDF 膜，將表面處理乾淨。
- (2) 再取適量之起始劑與含磷酯矽酮樹脂均勻混合後，以刮刀塗佈在膜上，利用接枝後的 PVDF 膜的乙烯基和含磷酯矽酮樹脂的乙烯基進行加成型反應。
- (3) 反應完成後得一 PVDF 複合薄膜。

2.7.3.2 金屬氧化物複合薄膜製備

I. 製備金屬氧化物薄膜的實驗步驟如下：

- (1) 加熱 250g 純化水至 80°C 以上，取 200g 倒入另一燒杯，在磁石加熱攪拌器下繼續加熱，攪拌，直到 80°C。
- (2) 加入適量之異丙烷氧化鋁與 50.5ml 之 IPA，並劇烈攪拌，以使水解沉澱物顆粒均勻、細小。
- (3) 定溫在 85 ~ 90°C 間，約 45 分鐘，補充少量水以使總體積為 150 ml。
- (4) 滴入適量之 1.6 N 硝酸，此時溶液由懸濁漸漸轉為透明澄清。

- (5) 將溶液移入三頸反應瓶，一頸塞住，一頸插上溫度計，另一頸裝置迴流冷凝器，但仍在磁石加熱攪拌器上繼續加熱、攪拌。
- (6) 約經 1 小時後，塞住插有溫度計之瓶口，開始進行迴流，溫度維持在 $90 \sim 101^{\circ}\text{C}$ 之間，共需 16 小時。
- (7) 迴流完畢，回復至室溫後，保存於玻璃瓶內備用。
- (8) 取適量製好之凝膠倒入培養皿中。等乾燥後，自動脫模，可得整片之透明薄層。此薄層再經鍛燒，即可得一氧化鋁薄膜。

II. 含磷酯矽酮樹脂與金屬氧化物薄膜複合的實驗步驟如下：

- (1) 取一片氧化鋁薄膜將表面清洗乾淨。
- (2) 將薄膜浸入含磷酯矽酮樹脂中。並置於 180°C 之真空烘箱反應 2 小時，使氧化物之-OH 基與含磷酯矽酮樹脂之-OH 基進行縮合反應而形成氧化鋁複合薄膜。

三. 目前進度達成情形

本計劃分三階段進行：PVDF 膜及氧化鋁膜製備、複合薄膜製備及滲透蒸發實驗。由於實驗條件掌握不易，目前進度稍嫌落後，茲將目前進度達成情形概述如後：

3.1 PVDF 薄膜及氧化鋁薄膜之製備

3.1.1 PVDF 薄膜

薄膜的結構與製備的過程有關，如：製膜方式、製膜液的組成、沉澱槽中 solvent 與 nonsolvent 的比例、刮刀的型號（膜的厚度由型號決定）與玻璃板表面是否光滑。這些因素都會對薄膜的結構有決定性的影響。其中製膜方式又分濕式法與乾式法，乾式法也是以刮膜刀將製膜液均勻塗佈在玻璃板，但在真空下加溫讓製膜液自動脫離玻璃板表面而成膜，不用再經過沉澱槽沉澱。然而文獻上提到以乾式法製膜所得到的薄膜為緻密薄膜，在分離較低濃度的酒精時，對酒精有相當好的選擇性，但若酒精濃度達 70% 時，不僅通量小且分離效果也較差。為得到通量較大的薄膜，本實驗採取濕式法製膜。

為了比較不同製程對 PVDF 薄膜結構的影響，本實驗固定製膜液的組成，即由 20 wt% PVDF 與 80 wt% NMP 配成製，但嘗試改變沉澱槽中 solvent 與 nonsolvent 的比例與刮刀的型號以製備不同結構與不同厚度的薄膜。目前已能充分掌握製膜之條件。

3.1.2 氧化鋁薄膜

製備金屬氧化物薄膜的方法甚多，如：溶膠凝膠法（sol-gel method）、蝕刻法、薄膜沉積法等等，然而以研究溶膠凝膠法之學者較佔多數，因為利用此法所得到的薄膜性質最佳，原因是其擁有原料純度較高、孔徑大小較均勻、孔隙分佈較狹窄且燒結溫度較低等優點。在原料方面則以氧化鋁的研究較多。在考慮資料容易取得的前提之下，本實驗選擇以溶膠凝膠法製備無支撐之氧化鋁薄膜。

以溶膠凝膠法製作金屬氧化物薄膜時，從文獻上得知影響溶膠顆粒之結構的變因有：水／烷氧化物、酸／氧化烷物、醇／烷氧化物，酸之種類及水解溫度。通常，水／氧烷化物莫耳比小（約 1~4）時，其水解速率小於聚合速率，所得常為顆粒粉末狀；若水／醇氧化物莫耳比大（約 100）時，因分子不易碰撞，只易與水產生水解，故能形成膠狀顆粒（colloidal particle）。醇之含量大時，相當於稀釋烷氧化物之作用，會使溶膠顆粒減小。解膠（peptizing）時所用之酸種類及酸量，是相當重要之變因，關係是否能解膠及溶膠顆粒大小。至於水解溫度，則會影響水解速率。

因此本實驗以硝酸解膠，水解溫度為 80℃，改變酸／異丙烷氧化鋁與水／異丙烷氧化鋁之莫耳比以製備不同結構之薄膜。並改變成膜的溫度以做更完全的比較。目前因最佳成膜條件未能掌握，所製薄膜機械強度不佳，擬改採共聚合方式將軟鏈段引入，相信會有良好的效果。詳見 3.2.2 節。

3.2 複合薄膜製備

3.2.1 PVDF 複合薄膜

在電漿活化 PVDF 膜表面上，到目前為止都採用相同之條件（如實驗方法所述），但在以含乙烯基之矽烷當接合劑方面，在考慮成本的前提下，以 V_4 來當加成型反應之接合劑。但為避免影響子計劃七：

“PVDF 薄膜之製備、改質及在滲透蒸發程序之應用”的實驗進行，不以 V_4 直接通入電漿反應室進行加成型接枝反應，而改用電漿活化薄膜表面後利用浸泡的方式，將表面已活化的 PVDF 膜含浸在 V_4 中。在此條件下，改變不同反應條件，如：PVDF 膜浸在 V_4 之時間、溫度、 V_4 之濃度與接枝方式以測試接枝條件。然而 V_4 在室溫下很穩定，不過已知純 V_4 在 110°C 、24 小時下會自身交聯，在這個基本條件之下，經多方測試，並以 FT-IR 分析得知下列三種方式加成型反應皆能接枝成功：

	V_4 濃度與接枝方式	溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (hours)
NO.1	浸在純 V_4 中	120	18
NO.2	浸在 1% BPO 之 V_4 溶液	110	8
NO.3	7:3 之 V_4 與甲苯溶液以迴流方式接枝	110	24

在實驗進度上已成功的改質 PVDF 薄膜，在與含磷酯矽酮樹脂複合前將進行滲透蒸發實驗以測試分離效果。並同時進行 PVDF 複合薄膜與含磷酯矽酮樹脂複合反應。

3.2.2 氧化鋁複合薄膜

以溶膠凝膠法所製得的無支撐式氧化鋁薄膜的強度不夠且易脆，為了增加薄膜的強度，嘗試以 PDMS（分子量 35,000）塗佈在薄膜表面，在高溫下（100℃）使氧化鋁薄膜上殘留的—OH 基與 PDMS 兩端的—OH 基進行縮合反應以期能加強薄膜之結構，但結果並不如預期。

由於無支撐氧化鋁薄膜的強度不夠且易脆，擬以共聚合的方式在溶膠轉變為凝膠時加入含—OH 基之矽烷進行反應，或在水解的同時加入含—OH 基之矽烷一起參與反應，相信在這個反應條件下能加強薄膜的強度。其理由是利用鏈較柔軟的矽烷分子連接氧化鋁分子，使氧化鋁各分子間較不易分開，避免在成膜時有裂痕產生，這樣不僅能增加薄膜的強度也能使其更有韌性。圖 3.1 為利用共聚合的方式所製得的氧化鋁薄膜的示意圖。然而以此法進行實驗時，除了水／烷氧化物、酸／烷氧化物、醇／烷氧化物，酸之種類及水解溫度要適當之外，烷氧化物／矽烷的比例也是影響實驗的另一個因素。矽烷的量太多時會使薄膜失去金屬氧化物薄膜的特性；若太低，則又無法完全連接金屬氧化物，在成膜時仍會有裂痕產生。因此若能掌握此法的反應條件，相信能改善金屬氧化物薄膜易脆的特性。

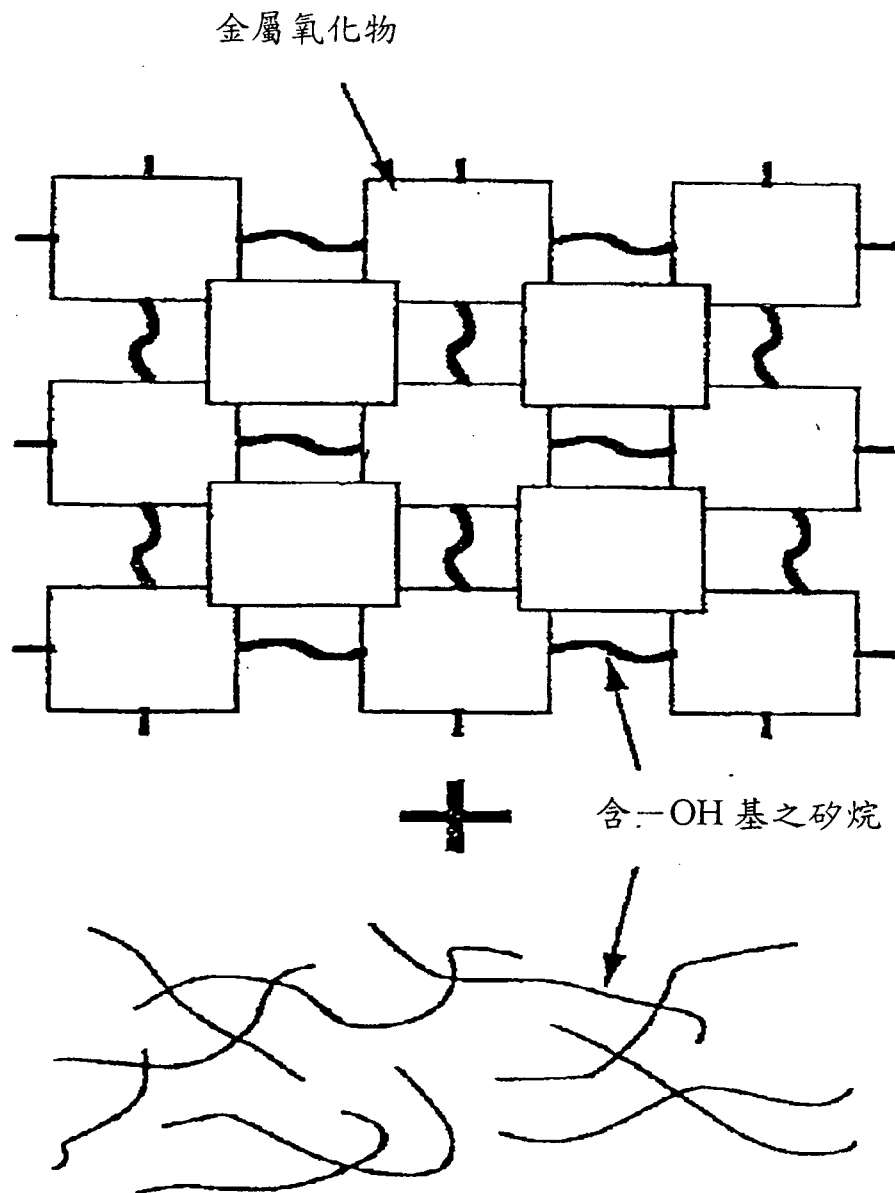


圖 3.1 以共聚合方式所製的金屬氧化物薄膜的示意圖

3.3 滲透蒸發

由於複合薄膜進度落後，目前尚未進行。估計能再 7 月中旬完成。

四. 實驗結果

4.1 實驗結果

4.1.1 PVDF 與氧化鋁薄膜

4.1.1.1 PVDF 薄膜

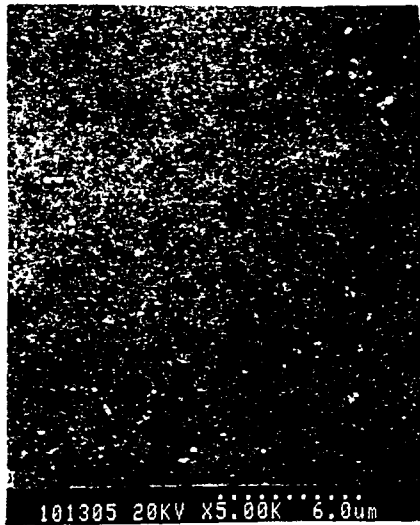
本實驗以 20 wt% PVDF 與 80 wt% NMP 配成製膜液，改變不同的製程以製備不同結構之 PVDF 膜，在結果方面，將探討 100% 純水與 30 wt% 純水和 70 wt% NMP 之不同組成的沉澱槽製成的薄膜，以比較結構的不同。這兩種膜均是以 300 μ m 的刮膜刀製備。

在沉澱槽為 100% 水所沉澱出的薄膜由於質傳速度快，即薄膜較快形成（水為 PVDF 之 non-solvent），使薄膜呈現非多孔性之結構，且有光滑之皮層（skin），在 SEM 圖（圖 4.1）可看出其結構。但在 30 wt% 純水和 70 wt% NMP 組成之沉澱槽下所得之薄膜則為多孔性之結構（圖 4.2），因為沉澱槽加入 NMP 會使質傳速度變慢，薄膜較慢形成（NMP 是 PVDF 的 solvent），使其為多孔性之結構，因此在分離時會有較高之通量，所以薄膜在經改質後更能夠顯現出接枝層之分離特性。這兩種薄膜在經接枝後會有相同之選擇性，因所接枝的單體是一樣的，但會有不同的流通量。

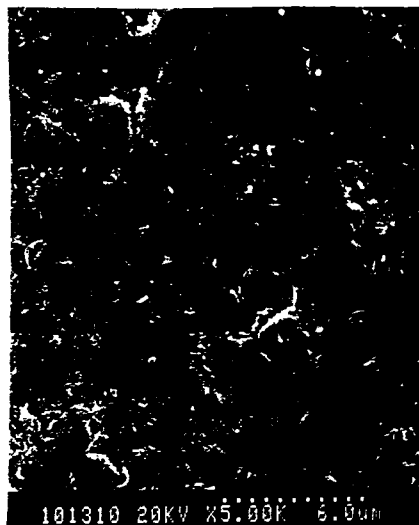
用於滲透蒸發之薄膜通常為非對稱性結構 (asymmetric structure)，

其上表面為很薄的緻密皮層，皮層以下則由多孔結構組成。薄膜之選擇性大部分取決於皮層之性質，多孔層則作為支撐物；但若有單體接枝在皮層上，薄膜之選擇性就取決於皮層上之接枝物，因此這兩種由不同組成的沉澱槽所製得之薄膜均可用來接枝 V_4 ，也可用來做滲透蒸發實驗。由 SEM 圖（圖 4.1~4.2）雖可看出這兩種薄膜結構的不同，然而 PVDF 薄膜在本實驗中只是充當支撐體，因此這兩種結構不同的膜對選擇性及通量並不會有太大的影響，因為在經接枝之後，選擇性及通量是由接枝物來決定。目前已在進行這兩種薄膜的滲透蒸發實驗，以比較滲透特性。並將同時與含磷酯矽酮樹脂進行複合實驗，再比較複合後的滲透特性。

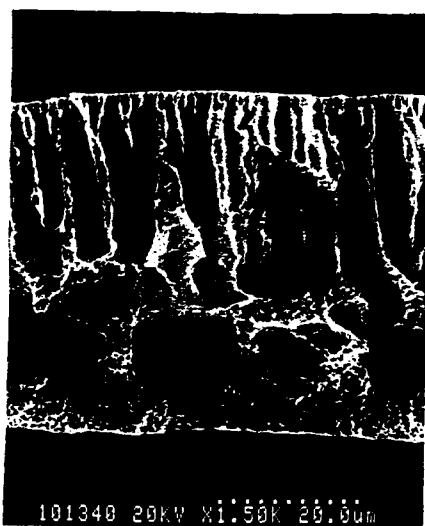
(A)



(B)



(C)



(D)

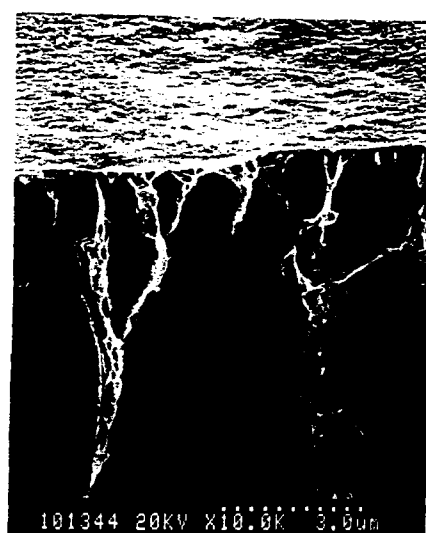
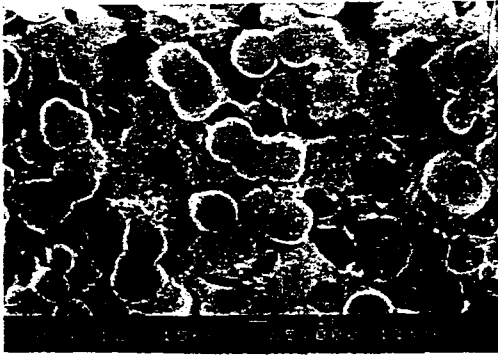


圖 4.1 沉澱槽為 100% 水所沉澱出薄膜的 SEM 圖。(A) 為上表面；(B) 為下表面；(C) 為截面；(D) 為皮層特寫。

(A)



(B)



(C)

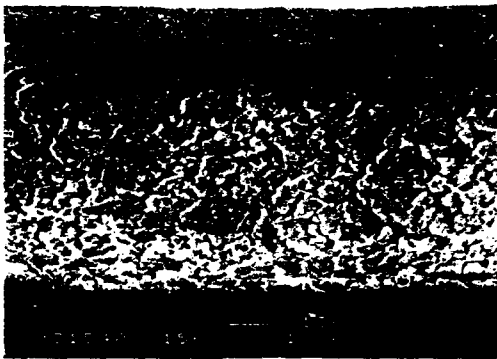


圖 4.2 沉澱槽為 30% 水、70% NMP 所沉澱出薄膜的 SEM 圖。(A) 為上表面；(B) 為下表面；(C) 為截面；

4.1.1.2 氧化鋁薄膜

由於本研究在金屬氧化物薄膜上是利用無支撐之金屬氧化物薄膜進行複合反應，其並無一可支撐之載體，故其機械、結構強度並不佳，在成膜會有裂痕產生。由實驗發現成膜溫度（50℃、45℃、40℃、35℃、30℃與室溫）是造成成膜時會有裂痕的主要因素。溫度越低（30℃與室溫），不管水／烷氧化物（100、90、80）與酸／烷氧化物（0.07、0.1、0.14）之比例為何，薄膜的裂痕較高溫（50℃、45℃、40℃）少，甚至在室溫成膜時沒有裂痕，其原因有可能是凝膠所含之水分蒸發的越快（即溫度越高）時，所形成之孔洞較大而使薄膜失去支撐而產生裂痕。即使成膜溫度在室溫無裂痕產生，但所得到的薄膜在強度方面並不理想，易脆。因此，如何兼具機械，結構之穩定性，無裂痕，都是要再突破的問題。

以溶膠凝膠法所製得的金屬氧化物薄膜雖然比其他的方法優異，但由文獻上得知：實驗過程的每一項步驟都要小心的控制、處理，否則將會影響薄膜的結構，無法表現出溶膠凝膠法的優點。雖然本實驗在以溶膠凝膠法製氧化鋁薄膜時，所得到的結果與文獻上的結果並不一致，文獻顯示利用溶膠凝膠法可以得到厚度約 100 μm 、沒有裂痕的氧化鋁薄膜，但我們以相同的方法並無得到這樣的結果，原因可能是技術尚未純熟或為掌握到反應的條件，以至於無法得到如文獻上所提到的結果。

4.1.2 複合薄膜

4.1.2.1 PVDF 複合薄膜

在前所提及的三種方法都能在 FT-IR 圖譜上發現 Si-C 之特性峰 (1260 cm^{-1} ; 詳見圖 4.1~4.3)。不過本實驗欲採取以迴流方式聚合，因為第一種方式與第二種方式雖然也可接枝成功，不過由於在這些條件之下 V_4 已交聯成一橡膠態，使薄膜被包圍在內，在處理與清洗薄膜時要花較多的時間，故不採用這兩種方法。

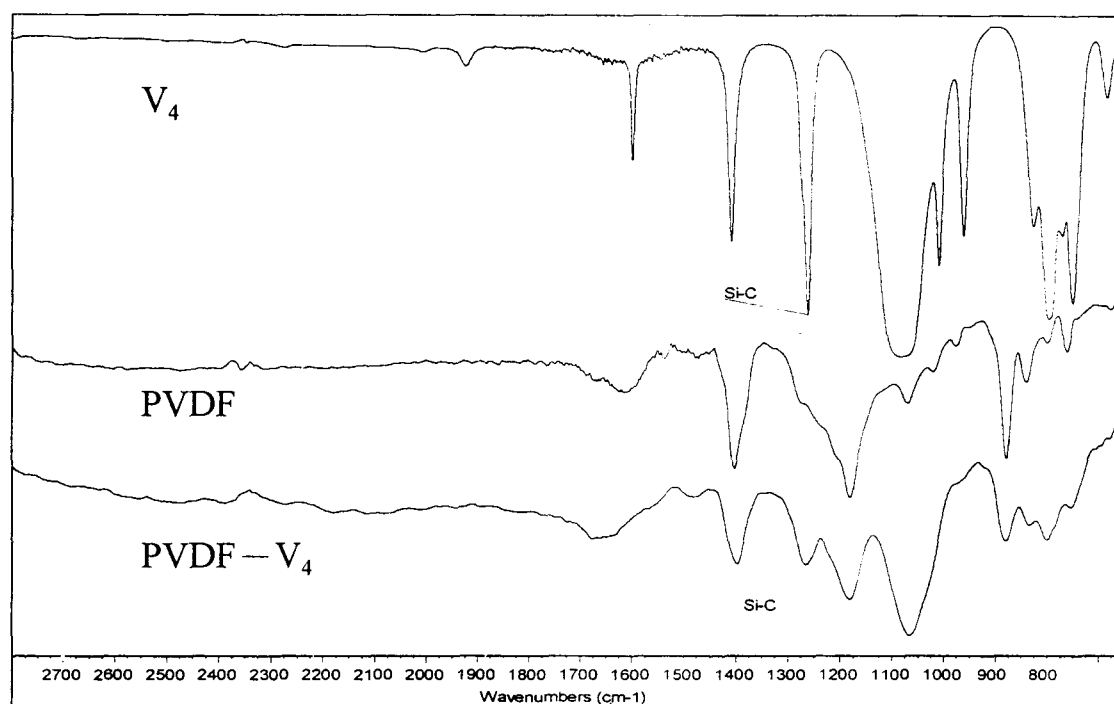


圖 4.1 以純 V_4 接枝 PVDF 膜表面之 FT-IR 圖譜

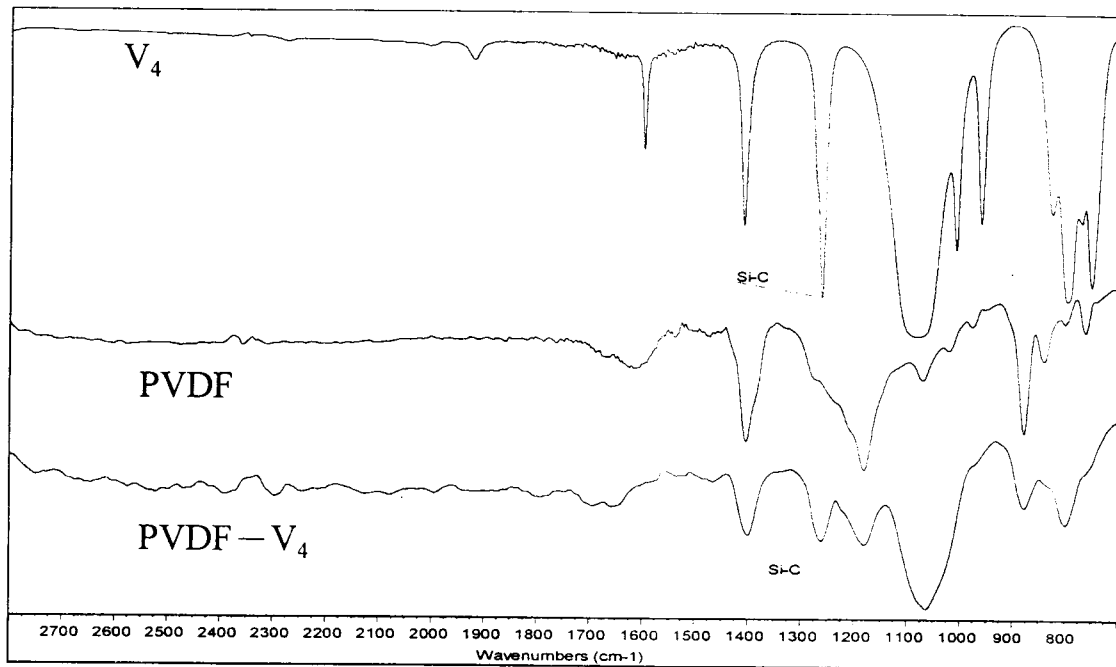


圖 4.2 以起始劑 BPO 接枝 PVDF 膜表面之 FT-IR 圖譜

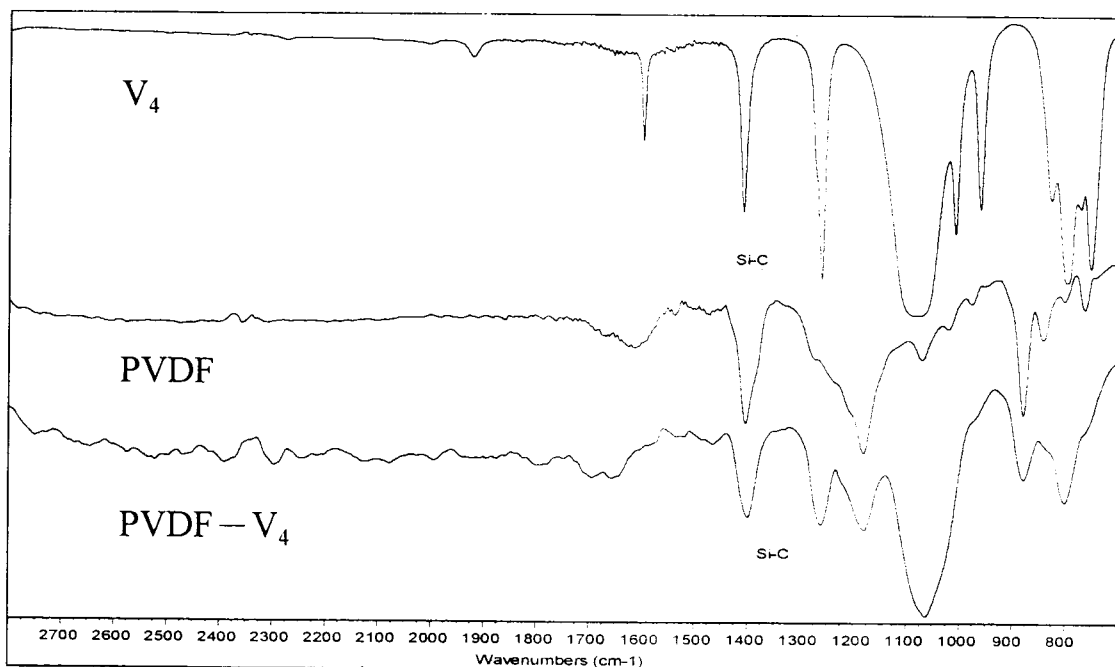


圖 4.3 以迴流方式接枝 PVDF 膜表面之 FT-IR 圖譜

PVDF 已成功的與 V_4 接枝成功，目前正進行滲透蒸發實驗，不過我們由所接枝的單體是疏水性的矽酮，可推測此一接枝薄膜應屬於酒精或其他有機溶劑之選擇性。

4.1.2.2 氧化鋁複合薄膜

雖然已製造出無支撐式之金屬氧化物薄膜，但強度並非所想像中的好，仍不足以支撐矽酮薄膜。然而在文獻上並未提及無支撐式金屬氧化物薄膜之機械強度，使得這部分之進度較為緩慢，不過在改以共聚合的方式製備氧化鋁薄膜之後，再與含磷酯矽酮樹脂複合相信會有更好的效果。

五、 結論與建議

1. 第一階段的 PVDF 薄膜製備已完成。
2. 雖然本實驗未使用電漿聚合的方式接枝，但改採先以電漿活化 PVDF 膜的表面，再以浸泡迴流的方式接枝，的確可使 V_4 接枝在 PVDF 上。目前正進行複合前之滲透蒸發實驗。
3. 以溶膠凝膠法所雖可製備氧化鋁薄膜，但在強度方面仍有待加強。將以凝膠與複合同時進行的方式改進其機械強度。
4. 滲透蒸發實驗將再 7 月中旬完成。

由本實驗所製得之薄膜主要用於滲透蒸發之分離，雖然目前並未達最後的目標，但已能充分掌握相關的技術，接下來的工作即是完成計劃中未完成的工作，如：以已接枝之 PVDF 薄膜與矽酮樹脂作複合薄膜；在溶膠凝膠法中加入矽酮樹脂行共聚合反應，以加強薄膜之強度；然後再以這兩種薄膜作滲透蒸發實驗。估計能在預定時間內完成本計劃。